



TITLE:

電荷移動錯体と反応場(固体の表面  
・界面における電子励起状態と緩  
和過程の研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

井口, 洋夫

---

CITATION:

井口, 洋夫. 電荷移動錯体と反応場(固体の表面・界面における電子励起状態と緩和過程の研究,科研費研究会報告). 物性研究 1988, 50(1): A62-A65

ISSUE DATE:

1988-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/93021>

RIGHT:

本総合研究「固体の表面・界面における電子励起状態と緩和過程の研究」から、かなりはづれに内容の報告を行う結果となった。その基本的な考え方は、次の理由によるものである。

化学の分野で、よく使われる言葉に、均一系触媒と不均一系触媒とある。前者は触媒分子自身が反応物質と直接衝突して化学反応を促進する系である。後者は、固体表面や液体界面に気相分子が衝突して、そこで反応を起す系である。

所で、この不均一系触媒は、その固体(或は液体)の大きさを順次小さくして行けば、当然分子まで行ってしまう筈である。そして均一系触媒になる。しかし、もう一つの見方があるのではあるまいか？

それは、ディメンションの変化で、コロイド科学的な見方である。いま上に述べたのは固体を3次元的に縮小して行つた結果、分子になつた系である。物質には多様な形態もあつて、片状化合物も繊維化合物も

ある。例えば片状化合物の代表例はグラファイトであり、粘土鉱物である。グラファイトはこゝで取上げる迄もないかも知れないが、

図1に示すような片状化合物であり、その層間は van der Waals 力であつて、共有結合やイオン結合に比べれば、圧倒的に弱い力で引合っている。従つて、この層間を

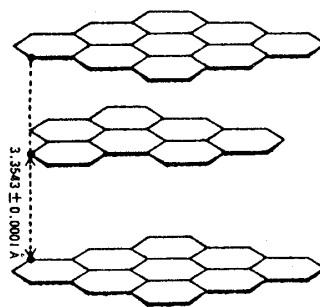


図1

固体表面と同じように取扱えれば、固体はすべてが分子レベルの表面/界面となつて、不均一系均一触媒になり得る筈である。本総合研究「固体の表面・界面の関与する研究」に、固体内部を利用することによつて仲間入りすることが出来ると考えた。これはこじつけだろうか？

#### (1) 黒鉛層間化合物の反応性

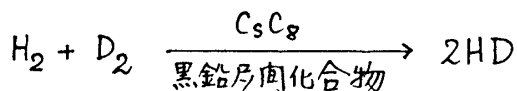
若しグラファイトの層間を何等かの方法で更に押広げて“一枚づつ、独立したグラファイト”が出来れば、きっと透明で面白い特性を持つた“巨大分子”が出来上がるであろう。残念ながら、まだその方策はみつかつていない。ただし、層間を押広げる方法として、層間

表1

M (MC <sub>8</sub> )	K	Rb	Cs
Tc (mK)	151	25.2	?

化合物がある。その挿入の motive force は電荷移動力である。それによって層間は  $3.45 \text{ \AA} \rightarrow \sim 6 \text{ \AA}$  に広がり、そこに全く新しい分子場が形成される。そして特殊な電子状態が出現する。C<sub>8</sub>M で代表される一連の黒鉛層間化合物が超伝導性を示すことは、その特殊性を如実に示した結果と考えている。(表1)

所で、このように電荷移動して生じた反応場は、考えられない程強い。その1例は、

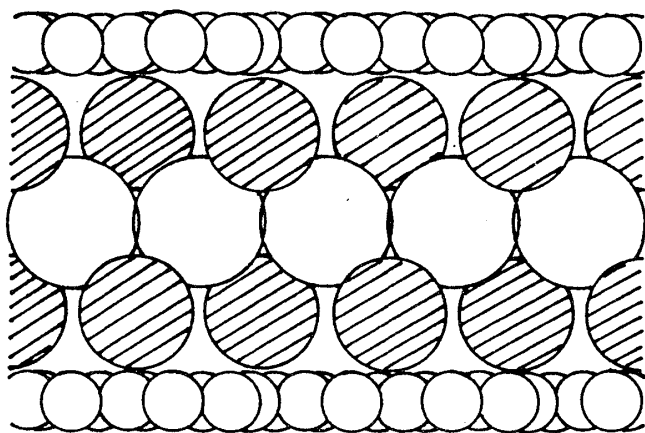


の反応の進行によって確認された。(1965)。この反応が起るためには、とにかく  $103 \text{ kcal/mol}$  もある H-H の共(表2) Activities for hydrogen

有結合を切断する必要がある。この反応が層間で起るがその機構は解明されていない。唯、電気伝導、ESR、比熱等各種の物性測定を併せ行うことによつて、 $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$  の解離も含めて、 $\text{H}^+$  や  $\text{H}^-$  の存在が確認されている。このような特性を1枚の表にして示しておこう。(表2)

M	1st stage (C <sub>8</sub> M)		2nd stage (C <sub>24</sub> M)	
	chemisorption	physisorption	chemisorption	physisorption
K	KC <sub>8</sub> H <sub>x</sub> $x < 0.1$ 1st s. $0.6 < x \leq 2/3$ 2nd s.	×	KC <sub>24</sub> H <sub>x</sub> $0 \leq x \leq 2/3$	H <sub>2</sub> /K-2
Rb		×		H <sub>2</sub> /Rb-2
Cs	H <sub>2</sub> + D <sub>2</sub> → 2HD	×		H <sub>2</sub> /Cs-2

更に、この層間化合物に、多量の H<sub>2</sub> (図2)



を押込む手段がある。それは KH との C 反応である。それによつて C<sub>8</sub>MH<sub>x</sub> ( $x > 0.5$ ) を得ることが出来る。この K<sup>+</sup> 3元系化合物 C<sub>8</sub>KH<sub>4</sub> の光電子分光の研究結果 (H. Yamamoto, H. Inokuchi, H<sup>-</sup> K. Seki & T. Enoki, Observation of K<sup>+</sup> Metallic Bond of Hydrogen in Ternary Graphite Intercalation Compound C<sub>8</sub>KH<sub>x</sub>)

は、H がこれら層間で2次元の層構造

を持ち、図のように H-H 間の距離が  $2.96 \text{ \AA}$  となり、H が相互に重合った形を考へなくては行けない結果を予えている。金属水素に対する一つのイメージを予えて呉れるものと思つてゐる。(図2)

## (2) 電荷移動錯体としての有機超伝導体

黒鉛層間化合物と同じように、特異的な電子状態が有機錯体に超伝導性を付与したと云うことが出来る。その正史は表2及び表3に集録してある。表2は、有機半導体から導体へ、そして有機導体から超伝導体への流れを、物質の立場から集約したものである。その中から、一つの物質の合成及び出現が、この分野の発展に大いに役立ったことを、理解することが出来る。

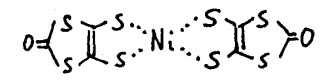
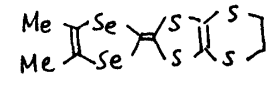
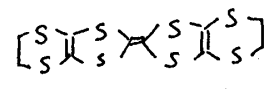
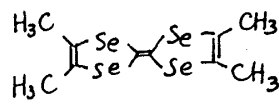
また表3は、今迄つくり出された有機超伝導体で、この表を見る限りでは、電子供与体の選択が、有機超伝導体出現の切札となっていることを理解することが出来る。一方電子受容体は既存の物質の中からの選択と云うことが出来る。

表2 半導体 → 導体 → 超伝導体

1954	ペリレン-臭素 電荷移動電導体
1960	TCNQ 錯体
1970	TTF 化合物
1973	TTF-TCNQ 合成金属
1980	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> 有機超伝導体
1981	(TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> 常圧有機超伝導体
1982	BEDT-TTF = 次元合成金属
1983	(BEDT-TTF) <sub>2</sub> ReO <sub>4</sub> BEDT-TTF 超伝導体

表3 有機超伝導体総表 (1987年11月現在)

DONOR	ACCEPTOR	RATIO	Tc(K)	Pc(Kb)
TMTSF	PF <sub>6</sub>	2:1	1.4	6.5
	AsF <sub>6</sub>	2:1	1.4	9.5
	SbF <sub>6</sub>	2:1	0.38	10.5
	TaF <sub>6</sub>	2:1	1.35	11
	ClO <sub>4</sub>	2:1	1.4	1atm
	ReO <sub>4</sub>	2:1	1.2	9.5
	FSO <sub>3</sub>	2:1	3	5
BEDT-TTF	Hg <sub>2</sub> Br <sub>8</sub>	4:1	4	1atm
	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub>	4:1	1.8	>12
	ReO <sub>4</sub>	2:1	2	4.0
	I <sub>2</sub>	2:1(α)	3.3	1atm
	I <sub>2</sub>	2:1(β)	1.5	1atm
	I <sub>2</sub>	2:1(β)	8.1	1atm
	I <sub>2</sub>	3:2.5(γ)	2.5	1atm
	(I <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub>	2:1(θ)	3.6	1atm
	(AuI <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>	2:1(κ)	3.6	1atm
	IBr <sub>2</sub>	2:1β	2.7	1atm
	AuI <sub>2</sub>	2:1β	3.4	1atm
	Cu(SCN) <sub>2</sub>	2:1	10.4	1atm
	Cl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	3:2	2	16
DMET	Au(CN) <sub>2</sub>	2:1	0.8	2.5
	AuCl <sub>2</sub>	2:1	0.83	1atm
	AuBr <sub>2</sub>	2:1	1.0	1.5
	AuBr <sub>2</sub>	2:1	1.9	1atm
	AuI <sub>2</sub>	2:1	0.55	5
	I <sub>2</sub>	2:1	0.47	1atm
	IBr <sub>2</sub>	2:1	0.58	1atm
TTF	Ni(dmit) <sub>2</sub>	1:2	1.6	7
	N(Me) <sub>2</sub>	1:2	5	7

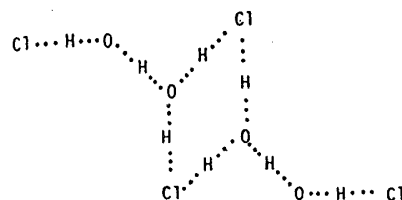
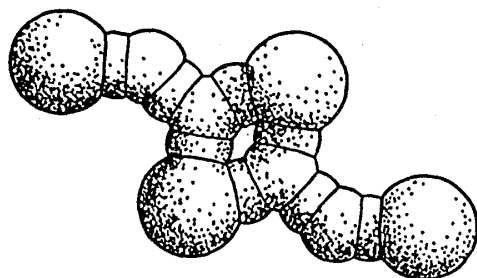


### (3) 錯体中の特殊な反応場の考え方

有機超伝導体についての詳細は口頭発表(1月14日:共同研究者斉藤早治氏による)にゆづり、本題の反応場についての仮説を述べてみたいと思う。表2の有機超伝導体一覧表の中で、2つの物質を取上げてみたいと思う

- (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (T. Mori and H. Inokuchi, Solid State Commun. 64, 335 (1987))

この化合物の特異性は (1) Cl<sub>2</sub> と云つたハロゲン中非常に反応性の高い化合物を、錯



Anion [Cl<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> in an Organic Super-Conductor (BEDT-TTF)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

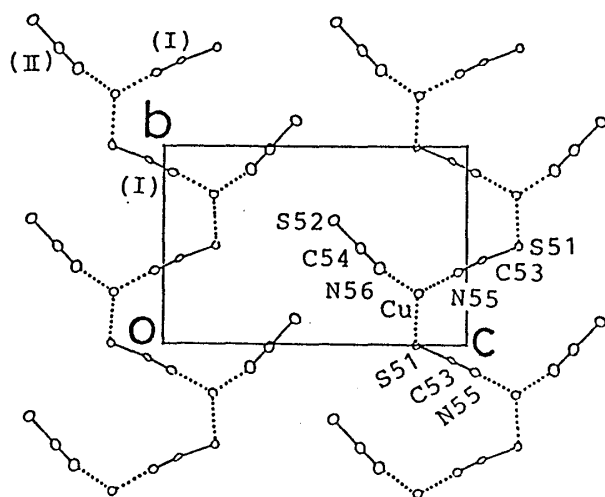
体中にとじ込めたこと ( $\text{Br}_2$  や  $\text{I}_2$  は分子化合物や有機錯体として錯体形成出来る。また  $\text{F}_2$  は逆に反応性が高過ぎて母体と反応してしまう)(2)  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Cl}_2$  のように正に犬猿の仲の分子を同時介在していることである。これらの錯体の結晶構造は図に示す通りであつて、その錯体の BEDT-TTF がつくる網の中にあつて  $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  は非常に不思議な構造をとっており、この電子受容体を合成することは恐らく不可能であらう。

錯体の強味は、それを構成する一方の成分を“理論的”には除くことで出来ることである。錯体中の特異的な状態を利用して新物質合成を展開することが出来ないだろうか？

- $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  (H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto & J. Tanaka, Chem. Lett., in Press)

現時点で、有機超伝導体中 10K を越える Tc を持つ錯体で、1987 年末につくり出された。“10K” 自身物理学的意味はないが、一つの転機となる成果として評価できる。しかし、こゝでも別な立場でこの問題を取りあげたい。この錯体の合成は BEDT-TTF に  $\text{Cu}(\text{SCN})$ ,  $\text{K}(\text{SCN})$  を入れて反応させて得るもので、チオシアナト錯体 (thiocyanato complex) と呼ばれるものである。この錯体の面白さは、両座配位子 (ambidentate ligand) として  $\text{SCN}^-$  が作用することである。(SCN 配位をチオシアナト錯体, NCS をイソチオシアナト錯体と呼ぶ) このいづれの形で配位するかは、配位する金属によって決まる。ところが、この錯体では、Cu がチオシアナト錯体とイソチオシアナト錯体の両者併用していることが結晶構造の結果見出されている。これが如何に物性に影響を与えているかは、今後の課題であらう。

Anion arrangement of  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  at 104 K.



このように考えて行くと、電荷移動錯体の母体がつくる網状構造は、分子レベルにまで表面積を拡げた凝均一系分子場と考えるのは、無謀だろうか？